

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-206315

(43)Date of publication of application : 22.07.2003

(51)Int.Cl.

C08F 6/06
C08F 20/18
C08F 20/28
G03F 7/039

(21)Application number : 2002-003936

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 10.01.2002

(72)Inventor : ARAI TAKASHI
SHUDO MASASHI
NISHIMURA MASAMICHI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING POLYMERIC COMPOUND FOR PHOTORESIST, AND RESIN COMPOSITION FOR PHOTORESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a polymeric compound for a photoresist highly soluble in a resist solvent comprising a glycol-based solvent, an ester-based solvent, a ketone-based solvent or the like.

SOLUTION: The method for manufacturing a polymeric compound for a photoresist exhibiting changes in solubility in an alkali by an action of an acid comprises a step for polymerization using as a polymerization solvent one or more solvents selected among a glycol-based solvent, an ester-based solvent and a ketone-based solvent followed by a filtration treatment of the polymerization reaction liquid containing the resultant polymer. Preferably, the polymerization solvent is at least one selected among propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, ethyl lactate and methyl isobutyl ketone.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-206315
(P2003-206315A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 6/06		C 0 8 F 6/06	2 H 0 2 5
20/18		20/18	4 J 1 0 0
20/28		20/28	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2002-3936 (P2002-3936)

(22) 出願日 平成14年1月10日 (2002.1.10)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 新井 隆

兵庫県姫路市広畑区小阪164-26

(72) 発明者 首藤 真史

兵庫県揖保郡太子町福地138

(72) 発明者 西村 政通

兵庫県姫路市網干区新在家940

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用高分子化合物の製造方法、及びフォトレジスト用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 グリコール系溶媒、エステル系溶媒、及びケトン系溶媒などからなるレジスト用溶剤に対して溶解性の高いフォトレジスト用高分子化合物の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化するフォトレジスト用高分子化合物の製造方法であって、重合溶媒として、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、及びケトン系溶媒から選択される1種又は2種以上の溶媒を用いて重合し、生成したポリマーを含む重合反応液を濾過処理する工程を含むフォトレジスト用高分子化合物の製造方法を提供する。前記重合溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メチルイソブチルケトンから選択された少なくとも1以上の溶媒が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化するフォトレジスト用高分子化合物の製造方法であって、重合溶媒として、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、及びケトン系溶媒から選択される1種又は2種以上の溶媒を用いて重合し、生成したポリマーを含む重合反応液を濾過処理する工程を含むフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項2】 グリコール系溶媒が、プロピレングリコール系溶媒及び／又はエチレングリコール系溶媒である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項3】 エステル系溶媒が、乳酸エステル系溶媒及び／又はプロピオン酸エステル系溶媒である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項4】 重合溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メチルイソブチルケトンから選択された少なくとも1以上の溶媒である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

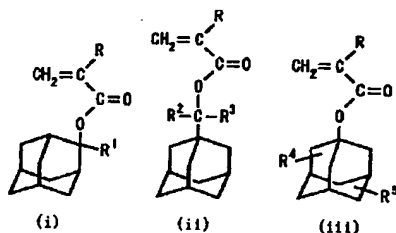
【請求項5】 重合溶媒が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合溶媒、又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶媒の何れかである請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項6】 重合方法として滴下重合法を用いる請求項1～5の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項7】 前記高分子化合物が、脂環式骨格を有する単量体を含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系ポリマーである請求項1～6の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項8】 前記高分子化合物が、下記式(i)～(i)

【化1】



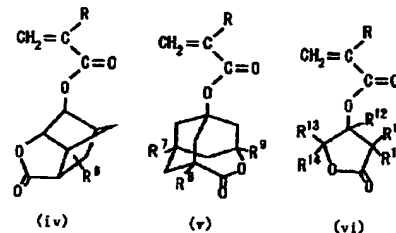
(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R¹～R³はそれぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基を示す。R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基を示す。ただし、R⁴及びR⁵のうち少なくとも一方は水素原子以外の置換基

である)から選択された何れかの式で表される脂環式骨格を有する単量体を含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系ポリマーである請求項7記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項9】 前記高分子化合物が、ラクトン骨格を有する単量体を含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系ポリマーである請求項1～6の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項10】 前記高分子化合物が、下記式(iv)～(vi)

【化2】

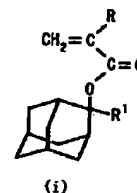


(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R⁶は水素原子又は炭素数1～13の炭化水素基を示す。R⁷～R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す)から選択された何れかの式で表されるラクトン骨格を有する単量体を含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系ポリマーである請求項9記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項11】 前記高分子化合物が、脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体とを重合して得られるアクリル系ポリマーである請求項1～10の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項12】 前記高分子化合物が、下記式(i)

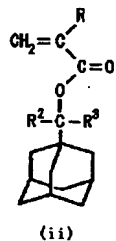
【化3】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R¹は炭素数1～3のアルキル基を示す)で表される単量体、及び

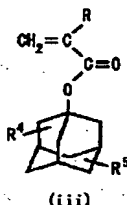
【化4】

3



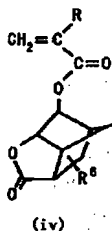
(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R²、R³はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示す)で表される単量体から選択された少なくとも一種の単量体と、下記式 (iii)

【化5】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基を示す。ただし、R⁴及びR⁵のうち少なくとも一方は水素原子以外の置換基である)で表される単量体と、下記式 (iv)

【化6】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R⁶は水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を示す)で表される単量体とを少なくとも含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系ポリマーである請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法。

【請求項13】 請求項1～12の何れかの項に記載の方法により得られたフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

【請求項14】 溶剤として、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、及びケトン系溶媒から選択される1種又は2種以上の溶媒を含む請求項13記載のフォトレジスト用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体の微細加工な

4

どを行う際に用いるフォトレジスト用的高分子化合物の製造方法、及びこの高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造工程で用いられるレジスト用樹脂は、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウェハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性などの特性を兼ね備えていなくてはならない。該レジスト用樹脂は、一般に主剤であるポリマーと光酸発生剤と上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられるが、用途に応じたレジスト用樹脂を調製するには、主剤であるポリマーが上記の各特性をバランスよく備えていることが極めて重要である。

【0003】近年、半導体集積回路は集積化が進んでLSIやVLSIが実用化されており、これと共に最小パターンはサブミクロン領域に及び、さらに微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上をレジストで被覆し、選択露光を行った後に現像してレジストパターンを得るリソグラフィ技術の使用が必須である。そしてこれに使用する露光光源として、当初は紫外線が使用されていたが、パターンの微細化に伴い、より波長の短い遠紫外線や電子線、X線などが光源として使用されるようになってきた。

【0004】従って、特にエキシマレーザー（波長248nmのKrFレーザー、波長193nmのArFレーザー）を用いたリソグラフィ技術に対応して、高解像性、高感度、優れた耐ドライエッチング性を有するレジスト材料が要求されている。従来のレジストはフェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースとするものが数多く開発されてきたが、これらの材料は芳香族環を含んでおり、耐ドライエッチング性には優れているものの、KrFレーザー波長に対しては透明性が低く、ArFレーザーに至っては不透明である。このため従来の樹脂を用いては微細化のパターンを得ることはできなかった。

【0005】酸触媒と化学増幅効果を利用した高感度レジストについて、各種の提案がなされている。より具体的には、(1)活性光線（紫外線、遠紫外線、真空紫外光、電子線、X線、各種レーザー光など）の照射により酸を生成する光酸発生剤と、(2)酸により脱離しやすい基（保護基）で保護されたアルカリ可溶性基を有する重合体との組み合わせからなるレジスト組成物が注目されている。レジスト膜の露光領域は、光酸発生剤から発生した酸により保護基が脱離してアルカリ可溶性となり、未露光領域との溶解度特性に大きな変化が生じる。その後用いる現像液により、アルカリ水溶液により現像すると露光領域が選択的に除去されてポジ型レジストとなり、また、無極性溶媒により現像すると露光領域の溶解性が減少するため残存してネガ型レジストとなる。このように、該レジスト組成物は現像液を選択することに

よりポジ型、ネガ型いずれのレジストにも利用可能である。光酸発生剤から発生する酸を触媒として保護基の脱離反応（開裂反応）を促進する化学増幅効果を示すことから、このレジスト組成物は高感度を示す化学増幅型となる。

【0006】最近、エキシマ光に対して透明なレジストとして、メタクリル酸 α -ブチル重合体が提案されているが、このレジストは耐ドライエッチング性に欠ける。耐ドライエッチング性を持ち、さらにKrFレーザー、ArFレーザーの波長に対して透明性を持つものとして、脂環式骨格を有するユニットを有する化学増幅型レジストが報告されている（特開平4-39665号公報、特開平5-257284号公報、特開平5-265212号公報、特開平7-234511号公報、特開平9-73173号公報等）。さらに、基板への密着性を高めるため、ラクトン骨格を有するユニットをポリマー中に組み込んだレジストも報告されている（特開2000-26446号公報、特開2001-64325号公報、特開2001-109154号公報等）。

【0007】一方、これら化学増幅型レジストの溶剤としては、取扱い性・塗布性能などの見地より、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、及びケトン系溶媒から選択される1種又は2種以上の溶媒への転換の要望が高まってきた。しかしながら、重合溶媒としてテトラヒドロフランやジオキサンを用いて重合させ、沈殿、再沈殿等の方法で精製して得られたポリマーは、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、又はケトン系溶媒の何れかの溶媒に長期保存した場合などに、ポリマーが析出するなどの問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒から選択される1種又は2種以上の溶媒からなるレジスト用溶剤に対して溶解性の高いフォトレジスト用高分子化合物の製造方法、及び該高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒から選択される1種又は2種以上の溶媒を用いて重合し、かつ、重合反応後、濾過処理することによりレジスト用溶剤に確実に溶けるフォトレジスト用高分子化合物を容易に得られることを見出した。

【0010】すなわち、本発明は、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化するフォトレジスト用高分子化合物の製造方法であって、重合溶媒として、グリコール系溶媒、エステル系溶媒、及びケトン系溶媒から選択される1種又は2種以上の溶媒を用いて重合し、生成したポリマーを含む重合反応液を濾過処理する工程を含む

フォトレジスト用高分子化合物の製造方法を提供する。グリコール系溶媒は、プロピレングリコール系溶媒及び／又はエチレングリコール系溶媒であってもよく、エステル系溶媒は、乳酸エステル系溶媒及び／又はプロピオン酸エステル系溶媒であってもよい。

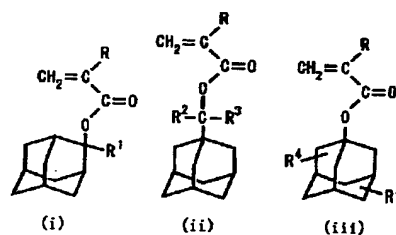
【0011】上記の方法における重合溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メチルイソブチルケトンから選択された少なくとも1以上の溶媒であるのが好ましく、特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合溶媒、又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶媒の何れかの溶媒が好ましい。

【0012】本発明のフォトレジスト用高分子化合物の製造方法においては、重合方法として滴下重合法を用いてもよい。前記高分子化合物が、(A)脂環式骨格を有する単量体とその他の単量体を重合して得られるアクリル系ポリマー、(B)ラクトン骨格を有する単量体とその他の単量体成分を重合して得られるアクリル系ポリマー、(C)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系ポリマーの何れかであることが好ましい。

【0013】前記脂環式骨格を有する単量体としては、下記式(i)～(iii)

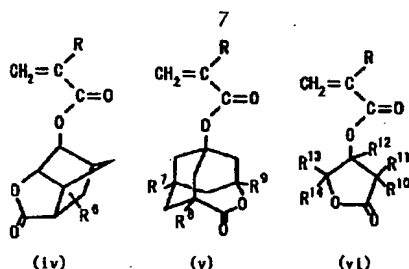
【化7】

30



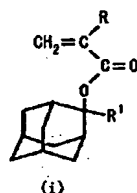
（式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R¹～R³はそれぞれ独立に、炭素数1～3のアルキル基を示す。R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキシ基又はカルボキシル基を示す。ただし、R⁴及びR⁵のうち少なくとも一方は水素原子以外の置換基である）から選択された何れかの式で表される脂環式骨格を有する単量体が好ましい。また、前記ラクトン骨格を有する単量体としては、下記式(iv)～(vi)

【化8】



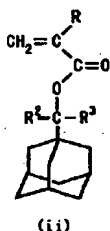
(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R⁶は水素原子又は炭素数1～13の炭化水素基を示す。R⁷～R¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す)から選択された何れかの式より表されるラクトン骨格を有する単量体が好ましい。

【0014】特に、前記高分子化合物が、下記式(i)【化9】



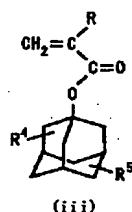
(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R¹は炭素数1～3のアルキル基を示す)で表される単量体、及び下記式(ii)

【化10】



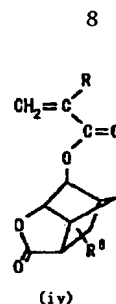
(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R²、R³はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示す)で表される単量体から選択された少なくとも一種の単量体と、下記式(iii)

【化11】



(式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R⁴及びR⁵はそれぞれ独立に、水素原子、ヒドロキシル基、オキソ基又はカルボキシル基を示す。ただし、R⁴及びR⁵のうち少なくとも一方は水素原子以外の置換基である)で表される単量体と、下記式(iv)

【化12】



10 (式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R⁶は水素原子又は炭素数1～13の炭化水素基を示す)で表される単量体とを少なくとも含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系ポリマーが好ましい。

【0015】さらに、本発明は、上記方法により得られたフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。このフォトレジスト用樹脂組成物は、溶剤としてグリコール系溶媒、エステル系溶媒、及びケトン系溶媒から選択される1種又は2種以上の溶媒を含んでもよい。

20 【0016】なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」等と総称する場合がある。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化する、広汎なフォトレジスト用高分子化合物の製造に適用できる。

【0018】酸の作用によりアルカリに対する溶解性が変化する高分子化合物には、酸により脱離しやすい保護基(酸脱離性保護基)で保護されたアルカリ可溶性基を有する高分子化合物が含まれる。前記アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、スルホン基などが挙げられる。前記酸脱離性保護基としては、例えば、前記カルボキシル基等とエステルを形成する基であって、該エステルの酸素原子との結合部位に第3級炭素原子を有する基等が挙げられる。酸脱離性保護基で保護されたアルカリ可溶性基は、例えば、カルボキシル基が酸脱離性保護基で保護された(メタ)アクリル酸をモノマーとして用いることによりポリマー中に導入できる。

40 【0019】本発明の製造方法が適用されるフォトレジスト用高分子化合物は、特に、(A)脂環式骨格を有する単量体を含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系ポリマー、(B)ラクトン骨格を有する単量体を含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系ポリマー、又は(C)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系ポリマーであることが好ましく、中でも、(C)脂環式骨格を有する単量体とラクトン骨格を有する単量体を重合して得られるアクリル系ポリマーが最も好ましい。

50 【0020】前記脂環式骨格を有する単量体は、重合し

て得られる高分子化合物、及びその樹脂組成物に、透明性とドライエッチング耐性を付与できる。また、特に酸により脱離する保護基（脂環式基が直接保護基となってもよい）を含有するものはレジスト利用において高い感度を付与することができる。また、脂環式骨格を有する単量体は、環にヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基などの置換基を有することにより、基板への密着性を高める効果を付与することができる。

【0021】脂環式骨格を有する単量体としては、脂環式骨格をエステルアルコール部に含む（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。好ましい脂環式骨格としては、例えば、アダマンタン骨格、イソボルナン骨格、シクロヘキサン骨格、トリシクロデカン骨格などが挙げられる。前記脂環式骨格は、アルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の置換基を有していてもよい。なかでも、前記式(i)～(iii)で表されるアダマンタン骨格を有する（メタ）アクリル酸エステルが好ましく用いられる。これらの単量体は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0022】式(i)で表される化合物としては、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン（ $R^1=CH_3$ ）、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン（ $R^1=C_2H_5$ ）などが挙げられる。

【0023】式(ii)で表される代表的な化合物としては、例えば、1-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン（ $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH_3$ ）、1-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル）アダマンタン（ $R^2=CH_3$ 、 $R^3=C_2H_5$ ）、1-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-エチルプロピル）アダマンタン（ $R^2=C_2H_5$ 、 $R^3=C_2H_5$ ）、1-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルブチル）アダマンタン（ $R^2=CH_3$ 、 $R^3=C_4H_9$ ）などが挙げられる。

【0024】式(iii)で表される化合物の代表的な例としては、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン（ $R^4=OH$ 、 $R^5=H$ ）、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3、5-ジヒドロキシアダマンタン（ $R^4=R^5=OH$ ）、1-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン-4-オン（ $R^4=4-オキソ基$ 、 $R^5=H$ ）、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-カルボキシアダマンタン（ $R^4=H$ 、 $R^5=COOH$ ）、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3、5-ジカルボキシアダマンタン（ $R^4=R^5=COOH$ ）、などが挙げられる。

【0025】また、前記ラクトン骨格を有する単量体は、重合して得られる高分子化合物、及びその樹脂組成物に、基板に対する密着性を付与する。また、特に酸により脱離する保護基（ラクトン基が直接保護基となってもよい）を含有するものはレジスト利用において高

い感度を付与することができる。

【0026】ラクトン骨格を有する単量体としては、ラクトン骨格をエステルのアルコール部に含む（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。例えば、 γ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、 δ -バレロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン環を有する（メタ）アクリレート、及びこれらの単量体のラクトン環上にアルキル基、カルボニル基、ヒドロキシル基などの置換基を有する誘導体からなる群より選ばれるものが好ましい。なかでも、前記式(iv)～(v)で表されるラクトン骨格を有する（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。これらの単量体は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0027】式(iv)で表される化合物の代表的な例としては、5-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,6}]ノナン-2-オン[=5-（メタ）アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン]（ $R^6=H$ ）などが挙げられる。

【0028】式(v)で表される化合物の代表的な例としては、1-（メタ）アクリロイルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{2,4}.0^{3,5}]ウンデカン-5-オン（ $R^7=R^8=R^9=H$ ）などが挙げられる。

【0029】式(vi)で表される化合物の代表的な例としては、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（ $R^{10}=R^{11}=R^{12}=R^{13}=R^{14}=H$ ）、 β -（メタ）アクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン（ $R^{10}=R^{11}=H$ 、 $R^{12}=CH_3$ 、 $R^{13}=R^{14}=H$ ）などが挙げられる。

【0030】本発明の製造方法が適用されるフォトレジスト用高分子化合物としては、特に、式(i)で表される単量体及び式(ii)で表される単量体から選択された少なくとも一種の単量体と、式(iii)で表される単量体と、式(iv)で表される単量体を少なくとも含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系ポリマーが好ましい。

【0031】中でも、式(i)において $R^1=CH_3$ である2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン及び式(ii)において $R^2=CH_3$ 、 $R^3=CH_3$ である1-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタンから選択された少なくとも一種の単量体と、式(iii)において $R^4=3-OH$ 、 $R^5=H$ である1-（メタ）アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン、式(iv)において $R^6=H$ である5-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,6}]ノナン-2-オン[=5-（メタ）アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン]を少なくとも含む単量体混合物を重合して得られるアクリル系ポリマーが好ましい。

【0032】前記ポリマーにおいて、ポリマーを構成する単量体の比率としては、式(i)及び式(ii)から選

択された少なくとも一種の単量体に対応する単位が22～58モル%（より好ましくは25～55モル%）、式(iii)に対応する単位が15～45モル%（より好ましくは18～42モル%）、式(iv)に対応する単位が15～45モル%（より好ましくは18～42モル%）であるのが好ましい。

【0033】本発明の主な特徴は、重合溶媒としてグリコール系溶媒、エステル系溶媒、及びケトン系溶媒から選択される1種又は2種以上の溶媒を用いるとともに、生成したポリマーを含む重合反応液を濾過処理する工程を含む点にある。

【0034】グリコール系溶媒には、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエチレングリコール系溶媒などが含まれる。エステル系溶媒には、乳酸エチルなどの乳酸エステル系溶媒；3-メトキシプロピオン酸メチルなどのプロピオン酸エステル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル系溶媒などが含まれる。ケトン系溶媒には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが含まれる。

【0035】上記のなかでも、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メチルイソブチルケトンから選択された少なくとも1種又は2種以上の化合物を含む溶媒が好ましく用いられる。特に、本発明においては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合溶媒、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶媒などが好ましく用いられる。

【0036】重合は、溶液重合法により行うことができ、溶液重合法で一般に行われる慣用の操作法などを用いることができる。特に、本発明のフォトレジスト用高分子化合物を製造する方法としては滴下重合法が好適である。滴下重合法は、具体的には、例えば、(i)あらかじめ有機溶媒に溶解した単量体溶液と、有機溶媒に溶解した重合開始剤とをそれぞれ調製し、一定温度に保持した有機溶媒中に前記単量体溶液と重合開始剤溶液を各々滴下する方法、(ii)単量体と重合開始剤とを有機溶媒に溶解させた混合溶液を、一定温度に保持した有機溶媒中に滴下する方法などの方法により行われる。滴下重合法を用いることにより、重合の初期と後期で得られる

共重合組成が均一な高分子化合物を得ることができる。また、重合開始剤としては公知の重合開始剤を使用できる。

【0037】重合温度は、例えば40～150℃、好ましくは60～120℃程度、重合時間は1～24時間、好ましくは3～15時間程度である。

【0038】前記濾過処理工程に用いられる濾過フィルターは、孔径が0.01～3.0ミクロン、好ましくは0.05～1.0ミクロン程度のものが用いられる。

【0039】濾過処理工程で得られた濾液、又は濾液を濃縮して得られる固体をそのままフォトレジスト用樹脂組成物の調製に用いてもよいが、生成したポリマーを沈殿、再沈殿等の方法により精製後、十分に乾燥させて得られた固体をフォトレジスト用樹脂組成物の調製に供してもよい。

【0040】前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、例えば、脂肪族炭化水素（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど）、脂環式炭化水素（シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）などの炭化水素；ハロゲン化脂肪族炭化水素（塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素など）、ハロゲン化芳香族炭化水素（クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなど）などのハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロ化合物；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル；鎖状エーテル（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタンなど）、環状エーテル（テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）などのエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルカーボネート、プロピルカーボネートなどのカーボネート；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール；酢酸などのカルボン酸；水；及びこれらの溶媒を含む混合溶媒等が挙げられる。

【0041】中でも、前記沈殿又は再沈殿溶媒として用いる有機溶媒として、少なくとも炭化水素（特に、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素）を含む混合溶媒が好ましい。このような少なくとも炭化水素を含む溶媒において、炭化水素とその他の溶媒との混合比率としては、例えば、炭化水素/その他の溶媒=10/9.0～99/1（25℃における体積比、以下同様）、好ましくは30/70～98/2、さらに好ましくは50/50～97/3程度である。

【0042】こうして得られる高分子化合物は、レジスト用溶剤として好適に用いられるグリコール系溶媒、エステル系溶媒、又はケトン系溶媒の何れかの溶媒又はこれらの混合溶媒に対する溶解性が高いため、フォトレジスト用樹脂組成物として好ましく用いることができる。

【0043】本発明では、高分子化合物の重量平均分子量(Mw)が、5,000~70,000、好ましくは6,000~40,000程度であり、分散度(Mw/Mn)が、例えば、3.0以下(1.0~3.0)、好ましくは2.5以下(1.5~2.0)程度であるポリマーが得られる。なお、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、屈折率計(RI)を用い、テトラヒドロフラン溶媒を用いたGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算値を示す。分散度(Mw/Mn)は前記測定値より算出できる。重量平均分子量及び分散度は、開始剤の種類、開始剤と単量体の使用量、反応温度等を適宜選択することにより制御しうる。重量平均分子量及び分散度が大きすぎると、レジスト用樹脂が白濁したり、あるいは、感度や解像度などのレジスト特性が低下する傾向がある。

【0044】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、本発明の方法により得られたフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含んでいる。

【0045】光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩(例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど)、スルホニウム塩(例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど)、スルホン酸エステル[例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど]、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体(ジフェニルジスルホンなど)、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0046】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0047】また、用いられる溶剤は、目的に応じて任意に選択されるが、共重合体及び光酸発生剤の溶解性を考慮すると同時に、それ以外の理由、例えば、塗膜の均一性、外観、あるいは安全性などを考慮して選択するのが好ましい。このような特性を有する溶剤としては、例えば、上記の重合溶媒として例示したグリコール系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、及びこれらの混合

溶媒を挙げられ、レジスト用溶剤として好適に用いられる。

【0048】なかでも好ましい溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メチルイソブチルケトンが挙げられ、単独又は2種以上を混合して用いられる。特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート単独溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルとの混合溶媒、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶媒などが好ましく用いられる。

【0049】フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂(例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など)などのアルカリ可溶成分、着色剤(例えば、染料など)、有機溶媒(例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など)などを含んでいてもよい。

【0050】このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜(レジスト膜)に光線を露光して(又は、さらに露光後ベークを行い)潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0051】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピニング、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20 μ m、好ましくは0.3~2 μ m程度である。

【0052】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザー(例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど)などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000mJ/cm²、好ましくは10~500mJ/cm²程度である。

【0053】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物のアルカリ可溶性ユニットのカルボキシル基等の保護基(脱離性基)が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、重合溶媒としてグリコール系溶媒、エステル系溶媒、及びケトン系溶媒から選

択される1種又は2種以上の溶媒を用い、且つ重合反応液を濾過処理するので、レジスト用溶剤として汎用されるグリコール系溶媒、エステル系溶媒、及びケトン系溶媒から選択される1種又は2種の溶媒に対して高い溶解性を示すフォトリソスト用高分子化合物を簡易に製造できる。また、適度な重量平均分子量(Mw)と小さな分散度(Mw/Mn)を有するフォトリソスト用高分子化合物を製造できる。更に、高いドライエッチング耐性、基板密着性及びアルカリ可溶性を示すフォトリソスト用高分子化合物を製造することができる。

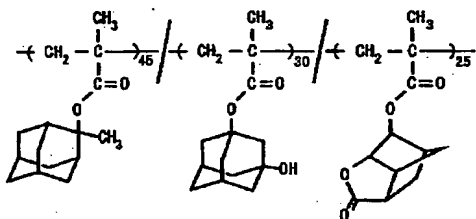
【0055】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。構造式中の括弧の右下の数字は該モノマー単位に対応する仕込み単量体のモル%を示す。得られたポリマーの物性は以下のように測定した。主な重合条件を表1に示す。

【0056】[重量平均分子量(Mw)及び分散度(Mw/Mn)]重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、屈折率計(RI)を用い、テトラヒドロフラン溶媒を用いたGPC測定により求めた標準ポリスチレン換算値を示す。GPCは、昭和電工製カラムKF-806Lを3本直列につないだものを使用し、カラム温度40℃、RI温度40℃、テトラヒドロフラン流速0.8ml/分の条件で行った。分散度(Mw/Mn)は前記測定値より算出した。

【0057】実施例1下記構造の樹脂の合成

【化13】



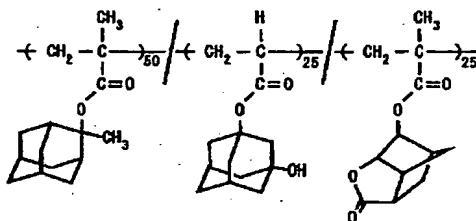
還流管、攪拌子、3方コックを備えた丸底フラスコに、窒素雰囲気下、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)32gを入れて温度を100℃に保ち、攪拌しながら、(A)2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(2MMA)36.37g、(B)1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン(HMA)24.46g、(C)5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン(MNBL)19.17g(単量体組成比(A):(B):(C)=45:30:25(仕込み時のモル比、以下同様))、及びジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート(開始剤;和光純薬工業製V-601)3.2g、PGMEA288gを混合した単量体溶液を、6時間かけて一定速度で滴下した。重合反応終了後、得られた反応液(重合ドロブ)を孔径0.1ミクロ

ンのフィルターで濾過した後、該反応液の約10倍量のヘキサンと酢酸エチルの9:1(体積比;25℃)混合液中に攪拌しながら滴下し、生じた沈殿物を濾別することとで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、再度PGMEA320gに溶解させ、上述のヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒を用いた沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂56gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が6800、分散度(Mw/Mn)が2.10であった。

10 【0058】実施例2

下記構造の樹脂の合成

【化14】



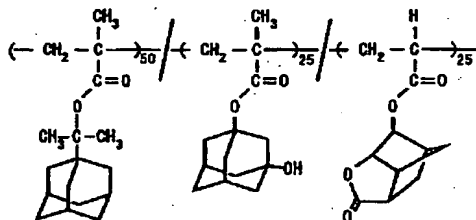
20 実施例1において、単量体成分として(A)2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン(2MMA)41.05g、(B)1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン(HAA)19.47g、(C)5-メタクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン(MNBL)19.47g(単量体組成比(A):(B):(C)=50:25:25)を用いた以外は、実施例1と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂60gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が13400、分散度(Mw/Mn)が2.4であった。

30

【0059】実施例3

下記構造の樹脂の合成

【化15】



実施例1において、単量体成分として(A)1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン(IAM)43.31g、(B)1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン(HMA)19.50g、(C)5-アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン(ANBL)17.19g(単量体組成比(A):(B):(C)=50:25:25)、開始剤2.0gを用いた以外は、実施例1と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂63gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw

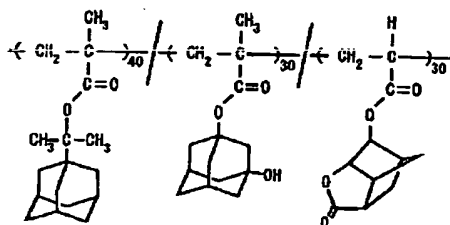
50

(重量平均分子量)が11400、分散度(Mw/Mn)が1.91であった。

【0060】実施例4

下記構造の樹脂の合成

【化16】

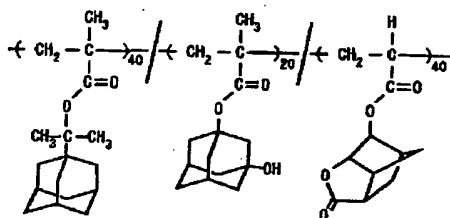


実施例3において、単量体成分として(A)35.23g、(B)23.80g、(C)20.97g(単量体組成比(A):(B):(C)=40:30:30)を用いた以外は、実施例3と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂58gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が8300、分散度(Mw/Mn)が2.03であった。

【0061】実施例5

下記構造の樹脂の合成

【化17】

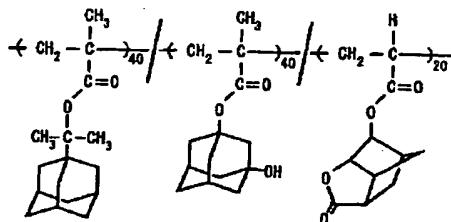


実施例3において、単量体成分として(A)35.65g、(B)16.05g、(C)28.30g(単量体組成比(A):(B):(C)=40:20:40)を用いた以外は、実施例3と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂59gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が8600、分散度(Mw/Mn)が2.10であった。

【0062】実施例6

下記構造の樹脂の合成

【化18】



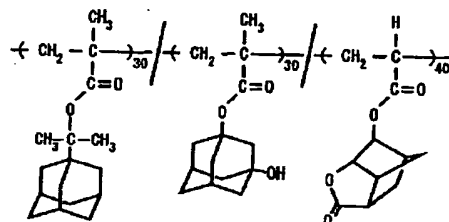
実施例3において、単量体成分として(A)34.82g、(B)31.36g、(C)13.82g(単量体組成比(A):(B):(C)=40:40:20)を用いた以外は、実施例3と同様の操作で反応を行ったところ、

ころ、所望の樹脂58gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が9100、分散度(Mw/Mn)が2.15であった。

【0063】実施例7

下記構造の樹脂の合成

【化19】

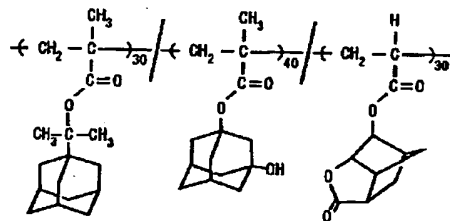


実施例3において、単量体成分として(A)27.03g、(B)24.35g、(C)28.62g(単量体組成比(A):(B):(C)=30:30:40)を用いた以外は、実施例3と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂60gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が15100、分散度(Mw/Mn)が3.70であった。

【0064】実施例8

下記構造の樹脂の合成

【化20】

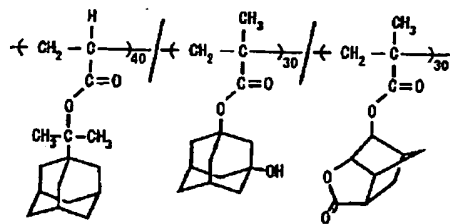


実施例3において、単量体成分として(A)26.71g、(B)32.08g、(C)21.21g(単量体組成比(A):(B):(C)=30:40:30)を用いた以外は、実施例3と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂62gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw(重量平均分子量)が14400、分散度(Mw/Mn)が2.03であった。

【0065】実施例9

下記構造の樹脂の合成

【化21】



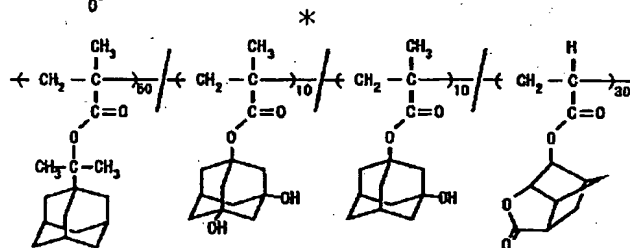
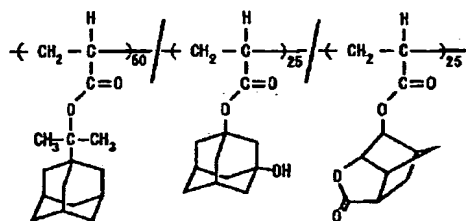
実施例3において、単量体成分として(A)1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン(IAA)33.54g、(B)1-メタクリロイルオ

キシ-3-ヒドロキシアダマンタン (HMA) 23.9 g、(C) 5-メタクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン (MNBL) 22.52 g (単量体組成比 (A) : (B) : (C) = 40 : 30 : 30) を用いた以外は、実施例3と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂58 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が6800、分散度 (Mw/Mn) が1.94であった。

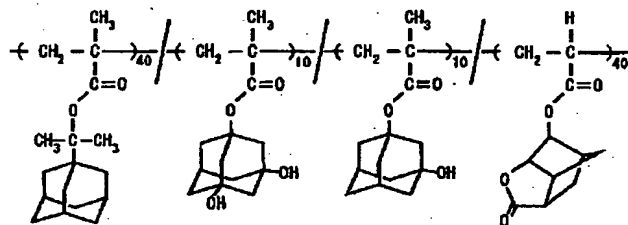
【0066】実施例10

下記構造の樹脂の合成

【化22】



実施例1において、単量体成分として (A) 1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル) アダマンタン (IAM) 43.27 g、(B) 1-メタクリロイルオキシ-3, 5-ジヒドロキシアダマンタン (DHMA) 8.32 g、(C) 1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン (HMA) 7.80 g、(D) 5-アクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン (ANBL) 20.61 g (単量体組成比 (A) : (B) : (C) : (D) = 50 : 10 : 10 : 1 ※



実施例11において、単量体成分として (A) 35.41 g、(B) 8.51 g、(C) 7.97 g、(D) 28.11 g (単量体組成比 (A) : (B) : (C) : (D) = 40 : 10 : 10 : 40) を用いた以外は、実施例11と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂72 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したと

*実施例3において、単量体成分として (A) 1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル) アダマンタン (IAA) 42.85 g、(B) 1-アクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン (HAA) 19.18 g、(C) 5-アクリロイルオキシ-2, 6-ノルボルナンカルボラクトン (ANBL) 17.97 g (単量体組成比 (A) : (B) : (C) = 50 : 25 : 25) を用いた以外は、実施例3と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂54 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が7000、分散度 (Mw/Mn) が2.11であった。

【0067】実施例11

下記構造の樹脂の合成

【化23】

※0 : 30)、開始剤8.0 gを用い、温度を75℃とした以外は、実施例1と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂69 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が14900、分散度 (Mw/Mn) が3.17であった。

【0068】実施例12

下記構造の樹脂の合成

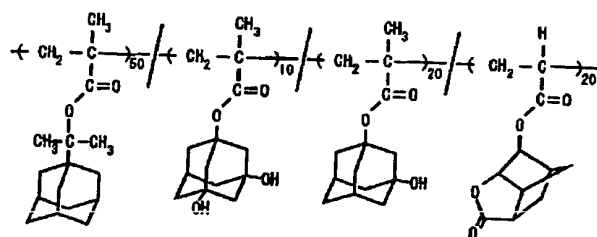
【化24】

ころ、Mw (重量平均分子量) が13200、分散度 (Mw/Mn) が2.98であった。

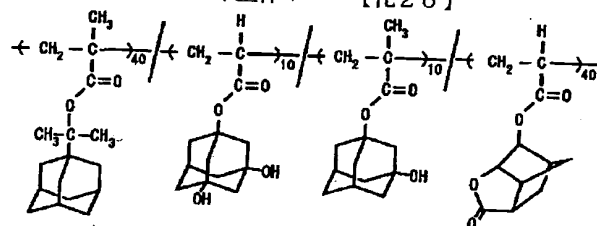
【0069】実施例13

下記構造の樹脂の合成

【化25】



還流管、攪拌子、3方コックを備えた丸底フラスコに、窒素雰囲気下、PGMEA 26 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 6 g を入れて温度を75℃に保ち、攪拌しながら、(A) 1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル) アダマンタン (IAM) 42.78 g、(B) 1-メタクリロイルオキシ-3,5-ジヒドロキシアダマンタン (DHMA) 8.23 g、(C) 1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン (HMA) 15.41 g、(D) 5-アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン (ANBL) 13.58 g (単量体組成比 (A):(B):(C):(D)=50:10:20:20)、及びジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート (開始剤; 和光純薬工業製 V-601) 8.0 g、PGMEA 230 g、PGME 58 g を混合した単量体*



実施例11において、単量体成分として (A) 1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル) アダマンタン (IAM) 35.62 g、(B) 1-アクリロイルオキシ-3,5-ジヒドロキシアダマンタン (DHA) 8.09 g、(C) 1-メタクリロイルオキシ-3-ヒドロキシアダマンタン (HMA) 8.02 g、(D) 5-アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン (ANBL) 28.28 g (単量体組成比 (A):(B):(C):(D)=40:10:10:40) を用いた以外は、実施例11と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂73 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が13400、分散度 (Mw/Mn) が3.15であった。

【0071】実施例15

下記構造の樹脂の合成

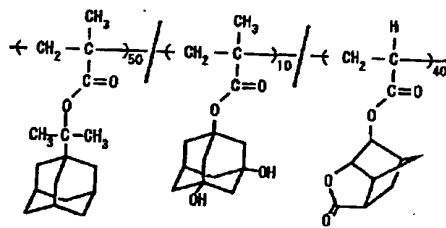
【化27】

* 溶液を6時間かけて一定速度で滴下した。重合反応終了後、得られた反応液 (重合ドープ) を孔径0.1ミクロンのフィルターで濾過した後、該反応液の約10倍量のヘキサンと酢酸エチルの9:1 (体積比; 25℃) 混合液中に攪拌しながら滴下し、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、再度PGMEA 256 g、及びPGME 64 gの混合溶媒 (重量比8:2) に溶解させ、上述のヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒を用いた沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望の樹脂65 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が9700、分散度 (Mw/Mn) が2.31であった。

【0070】実施例14

下記構造の樹脂の合成

【化26】

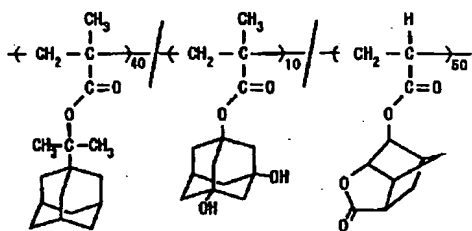


実施例11において、単量体成分として (A) 1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル) アダマンタン (IAM) 43.78 g、(B) 1-メタクリロイルオキシ-3,5-ジヒドロキシアダマンタン (DHMA) 8.42 g、(C) 5-アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン (ANBL) 27.80 g (単量体組成比 (A):(B):(C)=50:10:40) を用いた以外は、実施例11と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂71 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が15600、分散度 (Mw/Mn) が3.27であった。

【0072】実施例16

50 下記構造の樹脂の合成

【化28】

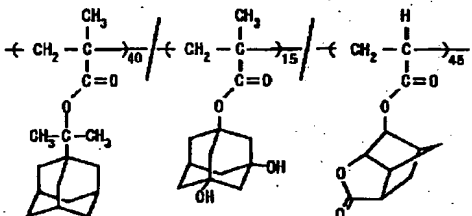


実施例15において、単量体成分として (A) 35.83 g、(B) 8.62 g、(C) 35.56 g (単量体組成比 (A) : (B) : (C) = 40 : 10 : 50) を用いた以外は、実施例15と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂72 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が12700、分散度 (Mw/Mn) が2.67であった。

【0073】実施例17

下記構造の樹脂の合成

【化29】

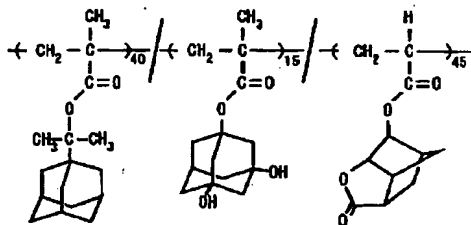


実施例13において、単量体成分として (A) 1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル) アダマンタン (IAM) 35.50 g、(B) 1-メタクリロイルオキシ-3,5-ジヒドロキシアダマンタン (DHMA) 12.80 g、(C) 5-アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン (ANBL) 31.70 g (単量体組成比 (A) : (B) : (C) = 40 : 15 : 45) を用いた以外は、実施例13と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂74 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が10000、分散度 (Mw/Mn) が2.52であった。

【0074】実施例18

下記構造の樹脂の合成

【化30】



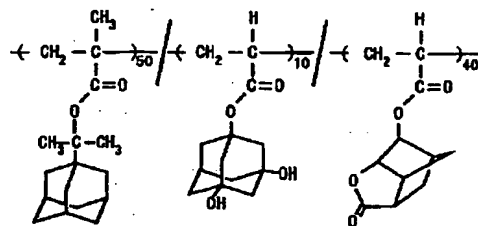
実施例17において、プロピレングリコールモノメチルエーテルの代わりに乳酸エチルを用いた以外は、実施例17と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂7

0 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が6500、分散度 (Mw/Mn) が2.10であった。

【0075】実施例19

下記構造の樹脂の合成

【化31】



実施例11において、単量体成分として (A) 1-(1-メタクリロイルオキシ-1-メチルエチル) アダマンタン (IAM) 44.03 g、(B) 1-アクリロイルオキシ-3,5-ジヒドロキシアダマンタン (DHA) 8.00 g、(C) 5-アクリロイルオキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン (ANBL) 27.97 g (単量体組成比 (A) : (B) : (C) = 50 : 10 : 40) を用いた以外は、実施例11と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂69 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が11500、分散度 (Mw/Mn) が2.47であった。

【0076】比較例1

実施例1において、重合溶媒にPGMEAの代わりに、テトラヒドロフラン (THF) を用いた以外は、実施例1と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂54 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が7240、分散度 (Mw/Mn) が2.30であった。

【0077】比較例2

実施例2において、重合溶媒にPGMEAの代わりに、THFを用いた以外は、実施例2と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂58 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が10400、分散度 (Mw/Mn) が2.20であった。

【0078】比較例3

実施例3において、重合溶媒にPGMEAの代わりに、THFを用いた以外は、実施例3と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂61 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw (重量平均分子量) が11000、分散度 (Mw/Mn) が1.90であった。

【0079】比較例4

実施例4において、重合溶媒にPGMEAの代わりに、THFを用いた以外は、実施例4と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂55 gを得た。回収したポリ

マーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が9300、分散度（Mw/Mn）が2.33であった。

【0080】比較例5

実施例12において、重合溶媒にPGMEAの代わりに、1,4-ジオキサンを用いた以外は、実施例12と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂76gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が10600、分散度（Mw/Mn）が2.69であった。

*10

表 1

		モノマー [モル%]									溶媒
		ANBL	MNBL	HMA	HAA	DHMA	DHAA	IAM	IAA	2MMA	
実施例	1		25	30						45	PGMEA
	2		25		25					50	PGMEA
	3	25		25				50			PGMEA
	4	30		30				40			PGMEA
	5	40		20				40			PGMEA
	6	20		40				40			PGMEA
	7	40		30				30			PGMEA
	8	30		40				30			PGMEA
	9		30	30					40		PGMEA
	10	25			25				50		PGMEA
	11	30		10		10		50			PGMEA
	12	40		10		10		40			PGMEA
	13	20		20		10		50			PGMEA/PGME
	14	40		10			10	40			PGMEA
	15	40				10		50			PGMEA
	16	50				10		40			PGMEA
	17	45				15		40			PGMEA/PGME
	18	45				15		40			PGMEA/EL
	19	40					10	50			PGMEA
比較例	1		25	30						45	THF
	2		25		25					50	THF
	3	25		25				50			THF
	4	30		30				40			THF
	5	40		10		10		40			Dioxane
	6	45				15		40			Dioxane

【0083】評価試験

（溶剤溶解性）上記実施例及び比較例より得られたポリマーについて、ポリマー100重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート10重量部とを溶剤に混合し、ポリマー濃度17重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製したときの溶解性を調べた。溶剤としては、実施例1～19より得られたポリマーについては各重合溶媒と同一の溶媒を、比較例1～6より得られたポリマーについてはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を、比較例7より得られたポリマーについてはPGMEAとプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）との混合溶媒（重量比8：2）を用いた。これらの溶剤に対して容易に溶解し、透明な溶液となった場合は○、溶剤に溶解せず白濁や沈殿が見られた場合は×として評価した。これらの結果を表2に示す。

【0084】（レジスト性能）上記実施例より得られたポリマーを、ポリマー100重量部とトリフェニルスル

*【0081】比較例6

実施例17において、重合溶媒にPGMEAとPGMEの混合溶媒の代わりに、1,4-ジオキサンを用いた以外は、実施例17と同様の操作で反応を行ったところ、所望の樹脂75gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、Mw（重量平均分子量）が9600、分散度（Mw/Mn）が2.37であった。

【0082】

【表1】

ホニウムヘキサフルオロアンチモネート10重量部とを、各重合溶媒と同一の溶媒を溶剤として混合して、ポリマー濃度17重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。得られた組成物を、シリコンウエハー上にスピンコーティング法により塗布し、厚み1.0μmの感光層を形成した。ホットプレートにより温度100℃で150秒間プリベークした後、0.2μmのライン・アンド・スペースパターンを有するマスクを介して、波長247μmのKrFエキシマレーザーを照射量30mJ/cm²により露光した。ホットプレートにより温度100℃で60秒間ポストベークした後、0.3Mテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて60秒間現像し、純水でリンスした。シリコンウエハー上に0.2μmのライン・アンド・スペースパターンが得られたものを○、パターンの乱れなどが生じたものを×として評価した。これらの結果を表2に示す。

【0085】

【表2】

表 2

		M _w	M _w /M _n	収量 [g]	溶剤溶解性		レジスト 性能
					溶剤	溶解性	
実施例	1	6,800	2.10	56	PGMEA	○	○
	2	13,400	2.40	60	PGMEA	○	○
	3	11,400	1.91	63	PGMEA	○	○
	4	8,300	2.03	58	PGMEA	○	○
	5	8,600	2.10	59	PGMEA	○	○
	6	9,100	2.15	58	PGMEA	○	○
	7	15,100	3.70	60	PGMEA	○	○
	8	14,400	2.03	62	PGMEA	○	○
	9	6,800	1.94	58	PGMEA	○	○
	10	7,000	2.11	54	PGMEA	○	○
	11	14,900	3.17	69	PGMEA	○	○
	12	13,200	2.98	72	PGMEA	○	○
	13	9,700	2.31	65	PGMEA/PGME	○	○
	14	13,400	3.15	73	PGMEA	○	○
	15	15,600	3.27	71	PGMEA	○	○
	16	12,700	2.67	72	PGMEA	○	○
	17	10,000	2.52	74	PGMEA/PGME	○	○
	18	6,500	2.10	70	PGMEA/EL	○	○
	19	11,500	2.47	69	PGMEA	○	○
比較例	1	7,240	2.30	54	PGMEA	×	—
	2	10,400	2.20	58	PGMEA	×	—
	3	11,000	1.90	61	PGMEA	×	—
	4	9,300	2.33	55	PGMEA	×	—
	5	10,600	2.69	76	PGMEA	×	—
	6	9,600	2.37	75	PGMEA/PGME	×	—

実施例1～19より得られたポリマーは各々の溶剤に対して容易に溶解し、透明な溶液となった。一方、比較例1～7より得られたポリマーは上記の溶剤には溶解せず、白濁又は沈殿が見られた。さらに実施例1～19に*

*より得られたポリマーから調製されたレジスト用樹脂組成物は、微細なパターンに対しても高いレジスト性能を発揮した。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA09 AA14 AB16 AC04 AC08
AD03 BE00 BE10 BG00 CB14
CB41 CC03 FA17
4J100 AL08P AL08Q BC09P BC53Q
GC07 JA38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

